
V
B 5
C




V
B
C



O utlenieniu dwufenylaminu za pomocą nadmanganianu potasowego w rozczynie alkalicznym.

Podał

Dr ERNEST BANDROWSKI.

W XIVtym tomie Sprawozdań Wydziału mat. przyr. ogłosiłem krótką wiadomość o przetwarzaniu się dwufenylaminu w rozczynie alkalicznym pod wpływem nadmanganianu potasowego. Jako produkta reakcyi wymieniłem wówczas: bezwodnik węglowy, kwas szczawiowy, substancyję lotną o woni isosinków, brunatną, żywicowatą, nierozpuszczalną w wyskoku, nadto krystaliczną, dla którejto ostatniej na podstawie analiz wyprowadziłem wzór $C_{18}H_{16}N_2$, wspominając jednakowoż, że wzór ten nie wydaje mi się prawdopodobnym, że przeto w celu zbadania poruszonéj sprawy, potrzebne są dalsze doświadczenia.

O treści i wyniku doświadczeń, które w bieżącym roku przeprowadziłem, pozwalam sobie przedłożyć niniejsze sprawozdanie:

Najsamprzód należy mi zaznaczyć, że zmieniłem nieco warunki reakcyi w rozprawie zeszłorocznej przytoczone, a mianowicie trzymałem się następującego przepisu: Do 10 gra-

mów dwufenylaminu zawieszonych w jednym litrze 10% ługu sodowego dodawałem po 25 sz. cm. czteroprocentowego rozczynu nadmanganianu i to tak długo, aż dodawany kameleon przestał się odbarwiać. Na to potrzeba było 925—975 sz. cm. czyli 37—39 gramów nadmanganianu potasowego. Mimo zmian tych przebieg reakcyi pozostał ten sam. Pierwsze partyje kameleonu odbarwiały się powoli, szybko następne. Od początku do końca ulatniała się jakaś substancyja o woni isosinków, której jednakowoż bliżej nie badałem. W rozczynie alkalicznym znajdował się bezwodnik węglowy i kwas szczawiowy i to w znacznych ilościach; osad braunszteinowy przerabiałem w dwojaki sposób:

Sposób I. Osad wygotowałem kilkakrotnie wyskokiem a następnie eterem. Z wyciągu wyskokowego stężonego przez destylacyję i oziębionego na mrozie zimowym — wskutek czego oddzielały się materyje żywicowate — strącałem wodą osad żółtobrunatny, krystaliczny. Wyciąg zaś eterowy pozostawiał po odparowaniu masę czarnobrunatną, do żywicy podobną w wyskoku prawie nierozpuszczalną.

Sposób II był tylko odwróceniem pierwszego. Osad dwutlenku manganezowego wytrawiałem eterem. Po odparowaniu eteru pozostawało ciało bezkształtne, czarnobrunatne które wygotowywałem wyskokiem. Z rozczynu wyskokowego opadały znowu za dolaniem wody powyżej wspomniane kryształki żółtobrunatne.

Substancyi żywicowatej nie udało mi się dotychczas otrzymać w stanie krystalicznym, ani też zamienić na jaki pochodny związek krystaliczny. Stanowi ona zawsze ciało bezkształtne, podobne do żywicy, nie rozpuszcza się w wodzie, bardzo mało w wyskoku, natomiast bardzo łatwo w benzolu, eterze lub chloroformie. Z powodu tych wcale nie zachęcających własności nie badałem bliżéj owego ciała, natomiast zająłem się głównie przetworem krystalicznym. Tenże przekrystalizowywałem z wyskoku aż do stałego punktu to-

pienia się, poczem poddałem rozbiorowi. Liczby analityczne są:

I.	0·1789 gr. dały	0·549 gr. CO_2	i 0·093 gr. H_2O
II.	0·2012 „ „	0·6152 „ „	i 0·1032 „ „
III.	0·1871 „ „	0·5723 „ „	i 0·093 „ „
IV.	0·2283 „ „	21·5 cm. sz. N przy B = 751·9,	t = 21
V.	0·3016 „ „	29 „ „ „ „ 749,	t = 24
VI.	0·2759 „ „	26·5 „ „ „ „ 734,	t = 19

czyli otrzymano:

				średnio	dawniej zaś średnio
C =	83·69	83·39	83·42	83·50	83·31
H =	5·77	5·69	5·52	5·66	6·25
N =	10·60	10·61	10·65	10·63	10·71

Wyniki nowych rozbiorów różnią się przeto od dawnych tylko w liczbach procentowych wodoru; różnica to na pozór mała, doniosła jednakowoż w następstwa; podczas gdy z dawniejszych liczb wyprowadziłem wzór $C_{18}H_{16}N_2$, z nowych da się wyprowadzić wzór zawierający 2 atomy wodoru mnie a więc $C_{18}H_{14}N_2$, który wymaga:

C = 83·72
H = 5·42
N = 10·85

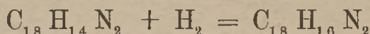
Co się tyczy własności fizycznych związku $C_{18}H_{14}N_2$ nie mam nic nowego do nadmienienia. Znowu bowiem stanowi on ciało krystalizujące się w igiełki barwy jasnobrunatnej o połysku złocistym, topiące się około 180°. Powyżej tej ciepłoty rozkłada się. W wodzie nie rozpuszcza się wcale, trudno w zimnym wyskoku, łatwo w eterze, chloroformie, benzolu i innych węglowodorach, w końcu w dwusiarczku

węgla. Rozczyny te są ciemnoczerwone, zupełnie podobne do rozczynów azobenzolu.

Związek $C_{18} H_{14} N_2$ posiada ciekawe własności chemiczne, po których może być poznanym nawet w ilościach bardzo małych; z wszystkiemi bowiem kwasami nieorganicznemi barwi się szkarłatnie, zabarwienie to jednak nietrwałe, znika po pewnym czasie, poczem rozczyn jest blado zielony lub żółtawy.

Charakterystycznem jest zachowanie się wobec kwasu azotowego. Związek $C_{18} H_{14} N_2$ rozpuszcza się w tymże kwasie nadając mu barwę szkarłatną; po pewnym czasie rozczyn staje się jasno żółty i posiada charakterystyczną woń chinonu. Istotnie można z rozczynu tego wydzielić za pomocą eteru substancyję lotną, o charakterystycznej woni chinonowej.

Daleko wygodniej natomiast można otrzymać chinon przez utlenienie związku $C_{18} H_{14} N_2$ za pomocą dwutlenku manganezowego i rozcieńczonego kwasu siarkowego.



Związek $C_{18} H_{14} N_2$ ulega bardzo łatwo redukcyi i to ilościowo w ślad zrównania:

$$C_{18} H_{14} N_2 + H_2 = C_{18} H_{16} N_2$$

Rozczyn wyskokowy substancyi $C_{18} H_{14} N_2$ ogrzewano w łaźni wodnej z wodnikiem sodowym i pyłkiem cynkowym. Po odbarwieniu — co wkrótce następuje — rozczyn wlewałem do wody; wydzielony osad żółtawy po wysuszeniu i kilkakrotnem przekrystalizowaniu z ligroiny — posiada wzór $C_{18} H_{16} N_2$ a to na podstawie następujących danych analitycznych:

I. 0·2153 gr. dały 0·6526 gr. CO_2 i 0·1236 gr. H_2O
II. 0·1833 „ „ 0·558 „ „ i 0·1045 „ „

III. 0·1842 gr. dały 0·559 gr. CO_2 i 0·1058 gr. H_2O
IV. 0·229 „ „ 22·25 cm. sz. N przy B = 741·4, t = 23

czyli otrzymałem:

					średnio
C =	82·67	83·02	82·76		82·82
H =	6·37	6·33	6·39		6·36
N =	—	—	—	10·67	10·67

podczas gdy wzór $C_{18}H_{16}N_2$ wymaga

C = 83·07
H = 6·15
N = 10·76

Związek $C_{18}H_{16}N_2$ stanowi blaszkowate bezbarwne kryształy o żywym połysku srebrnym, topi się w ciepłocie 127—129 a w wysokiej ciepłocie wrze, przyczem w znacznej części się rozkłada. Rozpuszcza się łatwo w gorącym benzolu, toluolu, kwasie octowym, eterze i chloroformie, trudniej nawet w gorącym wyskoku, bardzo mało w ligroinie i rozcieńczonych kwasach. W stężonym kwasie siarkowym rozpuszcza się bez barwy, po niejakim czasie rozczyn ten staje się niebieskawym; natomiast wobec śladów kwasu azotowego, azotawego, azotanów lub wody chlorowej przybiera żywą barwę szkarłatną. Woda bromowa barwi rozczyn w kwasie siarkowym czerwono, później niebiesko fioletowo; dwutlenek manganezowy po pewnym przeciągu czasu fioletowo. W kwasie azotowym związek $C_{18}H_{16}N_2$ rozpuszcza się dając odrazu rozczyn purpurowo zabarwiony.

Sąto reakcyje, ktoremi Calm [1]) scharakteryzował dwufenyloparafenylendwuamin $C_6H_4(NH.C_6H_5)_2$; między tem

[1]) *Berichte d. deut. chem. Gesellschaft Bd. XVI. 2807.*

połączeniem a substancyją $C_{18}H_{16}N_2$ przezemnie otrzymaną, zachodzą jednakże pewne różnice, a mianowicie: dwuamin Calma topi się w 152° i wrze w wysokiej ciepłocie bez rozkładu, moja substancyja, mimo bardzo licznych krystalizacyj posiada zawsze pkt. 127—129 a wrąc w wysokiej ciepłocie częściowo się rozkłada. Nadto *a)* moja substancyja żółknieje na powietrzu, bądź w rozczynie jakimkolwiek, bądź też w stanie stałym, gdy poprzód miałko sproszkowaną została. Widocznie substancyja ta łatwo się bardzo utlenia; *b)* rozczyn wyskokowy tejże zabarwia się za dodaniem kwasów solnego, siarkowego i t. d. po pewnym czasie błękitno.

Dwuamin Calma porównywałem z moją substancyją w postaci pochodnego związku dwunitroso i to z następującym skutkiem:

Do rozczynu substancyi $C_{18}H_{16}N_2$ w stężonym kwasie octowym dodawałem stężonego rozczynu azotynu sodowego (2 drobiny). Wkrótce zaczęły się wydzielać blado żółte połyskujące blaszkowate kryształki, takowe po odsączeniu, wymyciu kwasem octowym a następnie wyskokiem, w końcu po wysuszeniu nad kwasem siarkowym poddano rozbiorowi:

0·1861 gr. dały 0· 463 gr. CO_2 i 0·0805 H_2O

otrzymano:	wzór $C_{18}H_{14}(NO)_2N_2$ wymaga:
C = 67·85	C = 67·92
H = 4·80	H = 4·40.

Istotnie zatem utworzył się związek dwunitroso, który posiadał wszelkie własności dwunitroso-dwufenyloparafenylendwuaminu Calma $C_6H_4(N(NO)(C_6H_5)_2$ [1]). Ogrzewany z wy-

---

[1]) *Berichte der deut. chem. Ges. Bd. XVI.* st. 2808—2809.

skokiem dawał w końcu rozczyn ciemnoczerwony, w kwasie zaś siarkowym stężonym rozpuszczał się prześlicznym kolorem purpurowym.

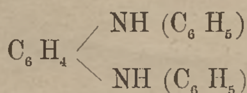
Ze związku dwunitroso wydzieliłem w sposób przez Calma podany substancyję macierzystą $C_{18}H_{16}N_2$. W tym celu ogrzewałem produkt dwunitroso z kwasem octowym i pyłkiem cynkowym. Rozczyn zabarwia się w pierwszej chwili fioletowo, w końcu zaś staje się blado-żółtym; po dolaniu wody wydziela się zeń osad biały jednolicie krystaliczny, który kilkakrotnie przekrystalizowany z ligroiny stanowi znowu blaszkowate, bezbarwne kryształy, o połysku srebrnym, topiące się w 127—129, wrące w wysokiej ciepłocie, przyczem częściowo się rozkładają — jednem słowem substancyja pierwotna $C_{18}H_{16}N_2$ pojawiła się napowrót z wszystkiemi wyżej już przytoczonemi własnościami.

W końcu poddałem około 2 gramy pierwotnej substancyi destylacyi. Partyję przedestylowaną oczyszczałem przez kilkakrotną krystalizacyję z ligroiny, ale i teraz substancyja pierwotna zatrzymała pkt. 127—129 i wszystkie inne własności bez zmiany.

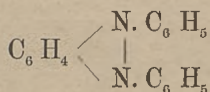
Wobec takich wyników nasuwa się pytanie, czy związek $C_{18}H_{16}N_2$ (otrzymany przez redukcyję) jest istotnie dwufenyloparafenylendwuaminem Calma czy też związkiem isomerycznym? Na pierwszą część pytania można odpowiedzieć z całem prawdopodobieństwem: tak, zwłaszcza skoro weźmie się pod uwagę, że produkt ten przy utlenieniu (czy to kwasem azotowym, czy też dwutlenkiem manganesu i rozcieńczonym kwasem siarkowym) daje c h i n o n, który niezawodnie z dwufenyloparafenylendwuaminu Calma powstaćby musiał. Z drugiej jednak strony należy podnieść, że łatwość

z jaką utlenia się związek $C_{18}H_{16}N_2$ i sposób destylowania przemawiają raczej za obecnością połączenia isomerycznego, dotychczas na innej drodze nieotrzymanego, mianowicie za obecnością dwufenyloortofenylendwuaminu. Być nareszcie może, że związek $C_{18}H_{16}N_2$ mimo wszelkich cech jednolitości jest mięszaniną obu w mowie będących dwuaminów, t. j. orto i para, których dotychczas mimo usiłowań nie udało się rozdzielić. W celu usunięcia tej niepewności, trzeba będzie najsamprzód powtórzyć doświadczenia Calma i porównać bezpośrednio jego dwuamin z moim.

Dotychczasowe doświadczenia moje wydobyły na jaw fakta, które rzucają pewne światło na istotę i sposób powstawania połączenia: $C_{18}H_{14}N_2$. Jeżeli bowiem związek $C_{18}H_{14}N_2$. działaniem wodoru *in st. nasc.* przechodzi w dwufenylendwuamin (para czy orto — to rzeczy nie zmienia) wzoru:



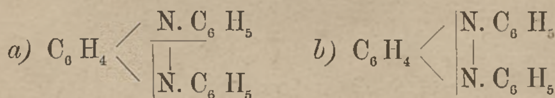
pozostając doń w stosunku jak azobenzol do hydrazobenzolu, toż najprawdopodobniej przysługuje mu wzór rozwinięty



czyli że jest on dwufenylo-azofenylenem (orto lub para).

Udowodnienie tego wzoru pozostawiam dalszym badaniom — obecnie wspomnę tylko o jednem doświadczeniu, za nim wyraźnie przemawiającem.

Dwufenyloazofenylen powyższego wzoru możnaby uważać jako złożony z dwóch części a mianowicie:



według *a)* z $N(C_6H_5)$ t. j. reszty aniliny i $N(C_6H_5)_2$ t. j. reszty dwufenylaminu, według zaś *b)* z C_6H_4 reszty np. dwuoksybenzolów i $N_2(C_6H_5)_2$ reszty hydrazobenzolu. Nasuwa się przeto mimowolne przypuszczenie, że dwufenyloazofenylen tworzyć się będzie także przy utlenieniu *a)* mięszaniny równych drobin aniliny i dwufenylaminu *b)* mięszaniny równych drobin dwuoksy — i hydrazobenzolu.

Czy i o ile te przypuszczenia są usprawiedliwione okażą dalsze doświadczenia, na razie wspominam tylko, że z mięszaniny równych drobin aniliny i dwufenylaminu otrzymałem dwufenyloazofenylen działaniem nadmanganianu potasowego w rozczynie alkalicznym i to w wydatku 14%, podczas gdy z dwufenylaminu samego powstaje zaledwie 7% tego połączenia.

Kraków w czerwcu 1886. Pracownia analityczna c. k. wyższej szkoły przemysłowej.

Osobne odbicie z Tomu XV. Rozpraw Wydziału matem.-przyr. Akademii Umiejętności.

Kraków, 1886. — Drukarnia Uniwersytetu Jagiellońskiego pod zarządem A. M. Kosterkiewicza.